

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-212809

(43)【公開日】

平成10年(1998)8月11日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)8月11日

Technical

(54)【発明の名称】

外壁用建材

(51)【国際特許分類第6版】

E04F 13/08

B05D 5/00

B32B 27/00 101

27/18

C08K 3/20

C08L 83/04

【FI】

E04F 13/08 A

B05D 5/00 H

B32B 27/00 101

27/18 Z

C08K 3/20

C08L 83/04

【請求項の数】

3

【出願形態】

FD

【全頁数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 212809

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) August 11 day

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) August 11 day

(54) [Title of Invention]

BUILDING MATERIAL FOR EXTERIOR WALL

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

E04F 13/08

B05D 5/00

B32B 27/00 101

27/18

C08K 3/20

C08L 83/04

[FI]

E04F 13/08 A

B05D 5/00 H

B32B 27/00 101

27/18 Z

C08K 3/20

C08L 83/04

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-31156

(22)【出願日】

平成9年(1997)1月30日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000010087

【氏名又は名称】

東陶機器株式会社

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

北村 厚

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

早川 信

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

長期にわたり撥水性を維持可能であり、汚れにくい外壁用建材の提供。

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 31 156

(22) [Application Date]

1997 (1997) January 30 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000010087

[Name]

TOTO LTD. (DB 69-057-3886)

[Address]

Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima
2-1-1

(72) [Inventor]

[Name]

Kitamura thick

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72) [Inventor]

[Name]

Hayakawa trust

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

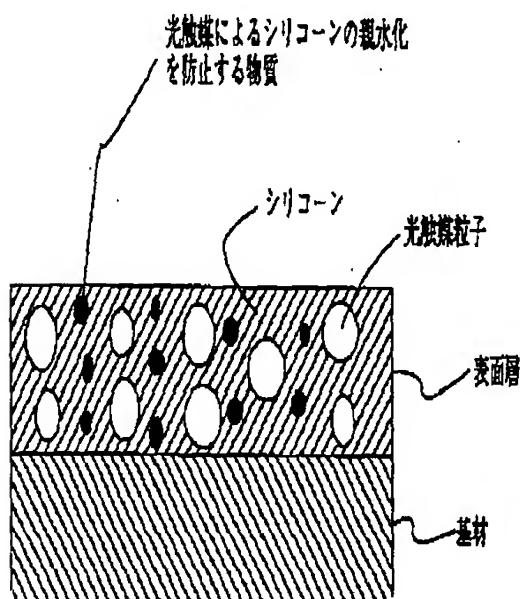
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Over long period water repellency with sustainable , offer of
building material for the exterior wall which is difficult to
become dirty.

【解決手段】

外壁用建材において、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコンと、前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されているようにする、或いは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されているようにする。



[Means to Solve the Problems]

In building material for exterior wall, in substrate surface, surface layer which contains the substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of theaforementioned photocatalyst of photocatalyst particle and water repellent silicone and aforementioned water repellent silicone that tries is formed, or in substrate surface, layer which contains photocatalyst particle and water repellent silicone is formed, Furthermore substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation ofaforementioned photocatalyst of aforementioned water repellent silicone that tries islocked at least in portion of layer surface.

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコンと、前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されていることを特徴とする外壁用建材。

【請求項 2】

基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少

[Claim(s)]

[Claim 1]

building material. for exterior wall where in substrate surface, surface layer which contains substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of theaforementioned photocatalyst of photocatalyst particle and water repellent silicone and aforementioned water repellent silicone is formed and makes feature

[Claim 2]

In substrate surface, layer which contains photocatalyst particle and water repellent silicone isformed, building

なくとも一部には前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されていることを特徴とする外壁用建材。

【請求項 3】

前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質は、コバルト又はコバルト化合物であることを特徴とする請求項 1、2 に記載の外壁用建材。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、煤塵や排気ガスなどの燃焼生成物による汚れや、上方にあるシ-ラントから溶出する汚れや、建物の排気口から排出される汚染物質などで汚れにくい防汚性外壁用建材に関する。

【0002】

【従来の技術】

高層ビルや住宅等の外壁は、煤塵や排気ガスなどの燃焼生成物による汚れや、上方にあるシ-ラントから溶出する汚れや、建物の排気口から排出される汚染物質などで汚れる。

これらの汚れは薄黒く、建物の美観を著しく損ねる。

さらに高層ビル外壁を清掃しようとすれば、その清掃は、高所作業であり、重労働であると同時に危険を伴う。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、汚れにくい外壁用建材が望まれている。

【0004】

汚れの付着を防止する方法としては、基材表面に撥水性を付与するとよいことが知られている。

基材表面に撥水性を付与すると、表面エネルギーが著しく小さくなるため、汚れ成分が付着されにくくなる。

material. for exterior wall where furthermore substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of the aforementioned water repellent silicone is locked at least in portion of layer surface and makes feature

[Claim 3]

substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of the aforementioned photocatalyst is cobalt or cobalt compound and building material. for the exterior wall which is stated in Claim 1, 2 which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is difficult to become dirty with such as soiling which is liquated from sealant which with soot dust and exhaust gas or other combustion product is in soiling and upward direction and contaminant which is discharged from the air outlet of building building material for antifouling property exterior wall which regards.

[0002]

[Prior Art]

high-rise building and house or other exterior wall become dirty with soiling which is liquated from sealant which with soot dust and exhaust gas or other combustion product is in the soiling and upward direction and contaminant etc which is discharged from the air outlet of building.

These soiling impair fine appearance of thin black, building considerably.

Furthermore if cleaning it tries to do high-rise building exterior wall, cleaning, when with work in high places, it is a heavy labor, accompanies hazard simultaneously.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

Then, building material for exterior wall which is difficult to become dirty is desired.

[0004]

water repellency should have been granted to substrate surface as method which prevents deposit of soiling, it is known.

When water repellency is granted to substrate surface, because surface energy to be considerable it becomes small, soil ingredient becomes difficult to deposit.

その一方法として、基材表面に撥水性シリコンからなる表面層を形成する方法がある。

しかしながら、この構成では経時的に汚れが付着することによって水との接触角が 70° 程度に低下し、撥水性の効果が持続しない。

そこで、上記課題を解決する他の方法として、基材表面に光触媒と撥水性シリコンとからなる表面層を形成する方法がある。

この方法によれば、光触媒の酸化分解性に基づき、経時的に付着する汚れを分解できる。

しかしながら、この構成では屋外で太陽光に晒すと、光触媒の光励起によりシリコンが親水化してしまうため表面の撥水性を維持することができない。

本発明では、上記事情に鑑み、表面の撥水性を長期にわたり維持しうる外壁用建材を提供し、以て汚れにくい外壁用建材を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコンと、前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されている、或いは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されていることを特徴とする外壁用建材を提供する。

コバルト又はコバルト化合物のような光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が表面層に含有されているようにすることにより、光触媒の光励起によりシリコンが親水化してしまうのを防止することができる。

かつ光触媒が含有されているので、光触媒の酸化分解性に基づき、経時的に付着する汚れを分解できる。

従って、表面の撥水性を維持することができ、外壁用建材は恒久的に汚れにくい状態を維持

As one method, there is a method which forms surface layer which consists of water repellent silicone in substrate surface.

But, with this constitution soiling contact angle of water decreases to 70° extent in timewise it deposits with, effect of water repellency does not do persistent.

Then, there is a method which forms surface layer which consists of the photocatalyst and water repellent silicone in substrate surface as other method which solves the above-mentioned problem.

According to this method, on basis of oxidative decomposition characteristic of photocatalyst, soiling which deposits in timewise can be disassembled.

But, when with this constitution it exposes to sunlight with the outdoors, because silicone hydrophilicization it does with photoexcitation of photocatalyst water repellency of surface is maintained is not possible.

With this invention, you consider to above-mentioned situation, you offer building material for exterior wall, which it can maintain water repellency of surface over long period building material for exterior wall which through is difficult to become dirty it is offered you make objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems]

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, in substrate surface, surface layer which contains substance in order to prevent the hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of photocatalyst particle and the water repellent silicone and aforementioned water repellent silicone is formed, or in substrate surface, the layer which contains photocatalyst particle and water repellent silicone is formed, Furthermore building material for exterior wall where substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of the aforementioned water repellent silicone is locked at least in portion of layer surface and makes feature is offered.

silicone can prevent fact that hydrophilicization it does due to fact that substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of the photocatalyst like cobalt or cobalt compound tries is contained that in the surface layer, with photoexcitation of photocatalyst.

At same time because photocatalyst is contained, soiling which deposits in timewise on basis of oxidative decomposition characteristic of the photocatalyst, can be disassembled.

Therefore, maintains water repellency of surface to be possible, building material for exterior wall can maintain state

することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の一実施態様においては、外壁用建材表面には、図1に示すように、光触媒粒子と、シリコンと、コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質を含む表面層が形成されている。

本発明の他の態様においては、外壁用建材表面には、図2に示すように、光触媒粒子と、撥水性シリコンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部にはコバルト又はコバルト化合物等の撥水性シリコンの光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されている。

外壁用建材の基材には、周知の建材である施釉タイル、無釉タイル、煉瓦、結晶化ガラス、ガラスブロック、コンクリート、石材、木材、軽量気泡コンクリート、石綿セメントケイ酸カルシウム、プレキャスト鉄筋コンクリート、石綿スレート、パルプセメント、石膏ボードなどの無機基材、及びその表層に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、シリコン、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などの樹脂塗料を塗装した化粧無機建材、アルミニウム、ステンレス、鉄鋼等の金属基材、及びその表層に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、シリコン、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などの樹脂塗料を塗装した塗装鋼板材、ポリカーボネート、アクリル等のプラスチック又はその塗装板等が好適に利用できる。

基材と表面層との間には耐蝕性の中間層を設けてもよい。

耐蝕性の中間層の材質としては、シリコン樹脂、無定型シリカ、アクリルシリコン樹脂等が好適に利用できる。

【0007】

光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニオブ、三酸化タンゲステン、チタン酸ストロンチウム等の酸化物が好適に利用できる。

光触媒の光励起に用いる光源としては、日中は太陽に晒されるので、太陽光が利用できる。

which is difficult to become dirty in durable.

[0006]

[Embodiment of the Invention]

Regarding embodiment of this invention, as shown in Figure 1, photocatalyst particle and silicone and surface layer which includes substance in order to prevent hydrophilicization cobalt or cobalt compound or other photocatalyst with photoexcitation is formed in building material surface for exterior wall.

Regarding other embodiment of this invention, as shown in Figure 2, the layer which contains photocatalyst particle and water repellent silicone is formed in building material surface for exterior wall, furthermore substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of photocatalyst of cobalt or cobalt compound or other water repellent silicone is locked at least in portion of layer surface.

In enameling tile, unglazed tile, brick, crystallized glass, glass block, concrete, stone, wood, light-weight foamed concrete, asbestos cement calcium silicate, precast ferroconcrete, asbestos slate, pulp cement, gypsum board or other inorganic material; and its surface layer which are a widely known building material, in the cosmetic inorganic building material; aluminum, stainless steel, steel or other metal substrate, and its surface layer which acrylic resin, urethane resin, polyester, silicone, fluoroplastics, acrylic silicon resin or other resin paint coating are done, painted steel plate material which acrylic resin, urethane resin, polyester, silicone, fluoroplastics, acrylic silicon resin or other resin paint coating is done; polycarbonate, acrylic or other plastic or painted plate etc can utilize ideally in substrate of building material for exterior wall.

It is possible to provide intermediate layer of corrosion resistance between substrate and surface layer.

As material of intermediate layer of corrosion resistance, it can utilize silicone resin, amorphous silica, acrylic silicon resin etc ideally.

[0007]

photocatalyst in comparison with conduction band of crystal and energy gap between valence electron band when irradiating optical (excitation light) of large energy (Namely short wavelength), excitation (photoexcitation) of electron in valence electron band occurring, calls substance which can form conducted electron and positive hole, it can utilize for example anatase titanium dioxide, zinc oxide, tin oxide, iron (II) oxide, dibismuth trioxide, tungsten trioxide, strontium titanate or other oxide ideally.

Because Japanese-Chinese is exposed to sunlight as light source which is used for photoexcitation of photocatalyst, it

太陽に晒されるので、太陽光が利用できる。

【0008】

シリコンには、平均組成式



(式中、R は一価の有機基の 1 種若しくは 2 種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた 2 種以上からなる官能基であり、X はアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p は $0 < p < 4$)

【0009】

コバルト化合物には、コバルト合金、酸化コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト等が好適に利用できる。

【0010】

表面層の膜厚は、 $0.4 \mu m$ 以下にするのが好ましい。

そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。

さらに表面層の膜厚を、 $0.2 \mu m$ 以下にすると一層好ましい。

そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。

また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。

更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

【0011】

表面層には、Ag、Cu、Zn のような金属を添加することができる。

前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0012】

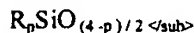
表面層には Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Os のような白金族金属を添加することができる。

前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

can utilize sunlight.

【0008】

In silicone, average composition formula



It can utilize resin which is displayed with (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p it is quantity which it is satisfied $0 < p < 4$)

【0009】

It can utilize cobalt alloy, cobalt oxide, cobalt chloride, cobalt sulfate, cobalt iodide, cobalt bromide, cobalt acetate, chloric acid cobalt, cobalt nitrate etc ideally in cobalt compound.

【0010】

As for film thickness of surface layer, it is desirable to make $0.4 \mu m$ or less.

So, if it does, clouding is prevented with diffuse reflectance of light to be possible, surface layer substantially becomes transparent.

Furthermore when film thickness of surface layer, is designated as $0.2 \mu m$ or less, it is more desirable.

So, if it does, coloration of surface layer can be prevented by interference of light.

In addition if surface layer is thin, clarity of thin extent improves.

Furthermore, if film thickness is made thin, abrasion resistance of surface layer improves.

【0011】

metal like Ag, Cu, Zn can be added in surface layer.

surface layer which adds aforementioned metal extermination can do the bacterium and mold which deposit in surface even with dark place.

【0012】

platinum group metal like Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os can be added in surface layer.

surface layer which adds aforementioned metal be able to reinforce the oxidation and reduction activity of photocatalyst, decomposability, toxic gas of organic fouling and decomposability of bad odor it can improve.

[0013]

次に、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコンと、前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されている撥水性部材の製法について説明する。

この場合の製法は、基本的には、基材表面にコーティング組成物を塗布し、硬化させることによる。

[0014]

ここでコーティング組成物は、光触媒粒子、コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質にシリコンの前駆体を必須構成要件とし、その他に水、エタノール、プロパノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリコンの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリコンの前駆体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコーティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

[0015]

コバルト又はコバルト化合物としては、水溶性のコバルト化合物を用いるのが好ましい。

水溶性のコバルト化合物としては、例えば、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト等が好適に利用できる。

[0016]

ここでシリコンの前駆体としては、平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素、又は一般式 R_pSiX_{4-p} (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)

[0013]

Next, you explain to substrate surface, concerning production method of water repellency member where surface layer which contains substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of photocatalyst particle and water repellent silicone and aforementioned water repellent silicone is formed.

By fact that coating composition coating fabric it does production method in this case, to basic, in substrate surface, hardens.

[0014]

catalyst and tributyl amine where here coating composition designates the precursor of silicone as necessary constitution requirement in substance in order, to prevent hydrophilicization with photoexcitation of photocatalyst particle, cobalt or cobalt compound or other photocatalyst in addition promotes hydrolysis of precursor of water, ethanol, propanol or other solvent and hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, maleic acid or other silicone, hexyl amine or other basic compound and aluminum tri isopropyl professional poxind, It is possible to add catalyst which hardens precursor of tetraisopropyl titanate or other acidic compound or other silicone and dispersibility of silane coupling agent or other coating liquid detergent etc which improves.

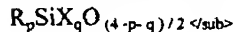
[0015]

cobalt or as cobalt compound, it is desirable to use water soluble cobalt compound.

As water soluble cobalt compound, it can utilize for example cobalt chloride, cobalt sulfate, cobalt iodide, cobalt bromide, cobalt acetate, chloric acid cobalt, cobalt nitrate etc ideally.

[0016]

Here as precursor of silicone, average composition formula



It can utilize paint film formation element, which consists of hydrolyzable silane derivative which is displayed with paint film formation element, or General Formula R_pSiX_{4-p} (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p it is 1 or 2.) which consists of siloxane which is displayed with (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from

で表される加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。)

【0017】

ここで上記加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0018】

また上記シロキサンからなる塗膜形成要素としては、上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮重合、又は上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合等で作製することができる。

【0019】

上記コ-ティング組成物の塗布方法としては、スプレ-コ-ティング法、ディップコ-ティング法、フロ-コ-ティング法、スピスコ-ティング法、ロールコ-ティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0020】

次に、基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコ-

organic group and hydrogen group of functional group、 or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group、 or halogen atom , as for p and q it is aquantity which it is satisfied $0 < p < 2$ 、 $0 < q$

【0017】

As paint film formation element which consists of above-mentioned hydrolyzable silane derivative here, the methyl trimethoxysilane、 methyl triethoxysilane、 methyl tripropoxy silane、 methyl To rib ibis silane、 ethyl trimethoxysilane、 ethyl triethoxysilane、 ethyl tripropoxy silane、 ethyl To ribibis silane、 phenyl trimethoxysilane、 phenyl triethoxysilane、 phenyl tripropoxy silane、 phenyl tributoxy silane、 dimethyl dimethoxy silane、 dimethyl diethoxy silane、 dimethyl di propoxy silane、 dimethyl dibutoxy silane、 diethyl dimethoxy silane、 the diethyl diethoxy silane、 diethyl di propoxy silane and diethyl dibutoxy silane、 phenylmethyl dimethoxy silane、 phenylmethyl diethoxy silane、 phenylmethyl di propoxy silane、 phenylmethyl dibutoxy silane、 n- propyl trimethoxysilane、 n- propyl triethoxysilane、 n- propyl tripropoxy silane and n- propyl tributoxy silane、 the;ga-glycoxide it canutilize キシ propyl trimethoxysilane、 ;ga-acryloxy propyl trimethoxysilane etc ideally.

【0018】

In addition partial hydrolysis of above-mentioned hydrolyzable silane derivative and it can produce with partially hydrolyzed product of dehydration condensation polymerization、 or above-mentioned hydrolyzable silane derivative and dehydration condensation polymerization etc of tetramethoxy silane、 tetraethoxysilane、 tetrapropoxy silane、 tetrabutoxy silane、 diethoxy dimethoxy silane or other partially hydrolyzed product as paint film formation element which consists of the above-mentioned siloxane.

【0019】

As application method of above-mentioned coating composition, it can utilize spray coating method、 dip coating method、 flow coating method、 spin coating method、 roll coating method、 brush coating、 sponge painting or other method ideally.

As curing method, polymerizing with thermal processing、 room temperature leaving, and ultraviolet light illumination etc it does, it is possible .

【0020】

Next, in substrate surface, layer which contains photocatalyst

ンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されている撥水性部材の製法について説明する。

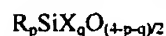
この場合の製法は、基本的には、光触媒粒子と撥水性シリコンの前駆体とを含有するコーティング組成物を塗布し、硬化させた後、コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質を含有する溶液を塗布し、表面に固定することによる。

【0021】

ここでコーティング組成物は、光触媒粒子と、撥水性シリコンの前駆体を必須構成要件とし、その他に水、エタノール、プロパノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリカの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリカの前駆体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコーティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

【0022】

ここでシリコンの前駆体としては、平均組成式



(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqは $0 < p < 2$ 、 $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素、又は一般式 R_pSiX_{4-p} (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。)

【0023】

ここで上記加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、

particle and water repellent silicone is formed, explains furthermore concerning production method of water repellency member where substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of the aforementioned photocatalyst of aforementioned water repellent silicone is locked at least in portion of layer surface.

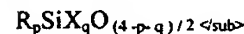
By fact that, coating composition which contains precursor of photocatalyst particle and water repellent silicone coating fabric it does production method in this case, in the basic, after hardening, coating fabric it does solution which contains substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of the cobalt or cobalt compound or other photocatalyst, locks in surface.

【0021】

catalyst and tributyl amine where coating composition, designates precursor of photocatalyst particle and water repellent silicone as necessary constitution requirement here, in addition promotes hydrolysis of precursor of water, ethanol, propanol or other solvent and hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, maleic acid or other silica, hexyl amine or other basic compound and aluminum triisopropyl professional ポキシド, catalyst which hardens precursor of tetraisopropyl titanate or other acidic compound or other silica and, dispersibility of silane coupling agent or other coating liquid it is possible to add detergent etc which improves.

【0022】

Here as precursor of silicone, average composition formula



It can utilize paint film formation element, which consists of hydrolyzable silane derivative which is displayed with paint film formation element, or General Formula R_pSiX_{4-p} (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p it is 1 or 2.) which consists of siloxane which is displayed with (In Formula, as for R with functional group which consists of 2 kinds or more which are chosen from organic group and hydrogen group of functional group, or monovalent which consist of one, two or more kinds of organic group of monovalent, as for X with alkoxy group, or halogen atom, as for p and q it is a quantity which it is satisfied $0 < p < 2$, $0 < q$

【0023】

As paint film formation element which consists of above-mentioned hydrolyzable silane derivative here, the

methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tripropoxy silane, methyl tributoxysilane, ethyl trimethoxysilane, ethyl triethoxysilane, ethyl tripropoxy silane, ethyl tributoxysilane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tripropoxy silane, phenyl tributoxysilane, dimethyl dimethoxy silane, dimethyl diethoxy silane, dimethyl dipropoxy silane, dimethyl dibutoxy silane, diethyl dimethoxy silane, diethyl diethoxy silane, diethyl dipropoxy silane and diethyl dibutoxy silane, phenylmethyl dimethoxy silane, phenylmethyl diethoxy silane, phenylmethyl dipropoxy silane, phenylmethyl dibutoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane and n-propyl tributoxysilane, the; ga-glycoxide キシ propyl trimethoxysilane, ;ga-acryloxy propyl trimethoxysilane etc ideally.

[0024]

In addition partial hydrolysis of above-mentioned hydrolyzable silane derivative and it can produce with partially hydrolyzed product of dehydration condensation polymerization, or above-mentioned hydrolyzable silane derivative and dehydration condensation polymerization etc of tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetrabutoxy silane, diethoxy dimethoxy silane or other partially hydrolyzed product as paint film formation element which consists of the above-mentioned siloxane.

[0025]

As application method of above-mentioned coating composition, it can utilize spray coating method、dip coating method、flow coating method、spin coating method、roll coating method、brush coating、sponge painting or other method ideally.

As curing method, polymerizing with thermal processing, room temperature leaving, and ultraviolet light illumination etc itdoes, it is possible .

[0026]

solution which contains substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of cobalt or cobalt compound or other photocatalyst coating fabric is done, the method which is locked in surface, coating fabric does for example cobalt chloride, cobalt sulfate, cobalt iodide, cobalt bromide, cobalt acetate, chloric acid cobalt, cobalt nitrate or other water soluble cobalt compound, with spray coating method, dip coating method, flow coating method, spin coating method, roll coating method, brush coating, sponge painting or other method, does by locking

性酸化剤を併用する還元等の方法で固定することにより行う。

【0027】

【実施例】

参考例. アナタ-ゼ型酸化チタンソル(日産化学、TA-15、硝酸解膠型、pH=1)と、シリカソル(日本合成ゴム、グラスカ A 液、pH=4)と、メチルトリメトキシシラン(日本合成ゴム、グラスカ B 液)とエタノールを混合し、2-3 時間攪拌して得たコ-ティング液を、スプレ-コ-ティング法にて 5×10cm 角の施釉タイル基材(東陶機器、AB02E11)上に塗布し、200 deg C で 15 分熱処理して、アナタ-ゼ型酸化チタン粒子 11 重量部、シリカ 6 重量部、シリコン 5 重量部からなる表面層を形成した#1 試料を得た。

#1 試料の水との接触角は 92°であった。

ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、マイクロシリンジから水滴を滴下した後 30 秒後の水との接触角で評価した。

次いで#1 試料表面に、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブル-(BLB) 蛍光灯)を用いて 0.3mW/cm² の紫外線照度で 1 日照射し、#2 試料を得た。

その結果、#2 試料の水との接触角は 0°まで親水化された。

次に、#1 試料と、#1 試料に水銀灯を 22.8mW/cm² の紫外線照度で 2 時間照射して得た#3 試料夫々の試料表面をラマン分光分析した。

その結果、#1 試料表面で認められたメチル基のピークが#3 試料では認められず、代わりに水酸基のブロードなピークが認められた。

以上のことから、光触媒であるアナタ-ゼ型酸化チタンの光励起により被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基は、水酸基に置換されること、及び親水化されることがわかる。

【0028】

実施例 1. アナタ-ゼ型酸化チタンソル(日産化学、TA-15、硝酸解膠型、pH=1)と、シリカソル(日本合成ゴム、グラスカ A 液、pH=4)と、メチル

with reduction or other method which jointly uses photoreduction, thermal processing, alcohol or other sacrifice oxidant.

【0027】

[Working Example(s)]

Reference Example. anatase titanium dioxide sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069), TA-15, nitric acid peptization type, pH=1) with, silica sol (JSR Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Aliquid, pH=4) with, methyl trimethoxysilane (JSR Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Bliquid) with it mixed the ethanol, 2 - 3 hours agitated and with spray coating method coating fabric it did coating liquid which is acquired, on enameling tile substrate (Toto Ltd. (DB 69-057-3886), AB02E11) of 5 X 10 cm square, 15 min thermal processing did with 200 deg C, surface layer which consists of anatase titanium dioxide particle 11 part by weight, silica 6 parts by weight, silicone 5 parts by weight it was formed # it acquired 1 sample.

contact angle of water of 1 sample was 92°.

Here after dripping water drop from microsyringe, making use of contact angle instrument (Kyowa Interface Science Co. Ltd. (DB 69-270-5080), CA-X150), you appraised contact angle of water with contact angle of water of 30 second later.

Next, # 1 day it irradiated to 1 sample surface, with ultraviolet light illumination of 0.3 mW/cm² making use of ultraviolet light source (Sankyo Denki Co. Ltd. (DB 69-163-3952), blacklight blue (BLB) fluorescent lamp), # acquired 2 sample.

As a result, # contact angle of water of 2 sample was done 0° to the hydrophilicization.

Next, # 1 sample and, # 2 hours irradiating mercury lamp to 1 sample with ultraviolet light illumination of 22.8 mW/cm², it acquired # Raman spectrum analysis it did sample surface of 3 sample respectively.

As a result, # # with 3 sample it could not recognize peak of the methyl group which is recognized with 1 sample surface, could recognize broad peak of hydroxy group in substituting.

organic group which is connected to silicon atom in silicone molecule of surface of coating from thing above, with photoexcitation of anatase titanium dioxide which is a photocatalyst is substituted to hydroxy group, and hydrophilicization it is done, understands .

【0028】

Working Example 1. anatase titanium dioxide sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069), TA-15, nitric acid peptization type, pH=1) with, silica sol (JSR

トリメトキシシラン(日本合成ゴム、グラスカB液)と、塩化コバルト六水和物と、エタノールを混合し、2~3 時間攪拌して得たコティング液を、スプレ-コティング法にて、5×10cm 角の施釉タイル基材(東陶機器、AB02E11)上に塗布し、200 deg Cで15 分熱処理して、アナタ-ゼ型酸化チタン粒子 11 重量部、シリカ 6 重量部、シリコン 5 重量部、コバルト 0.2 重量部からなる表面層を形成した#4 試料を得た。

#4 試料の水との接触角は 97°であった。

ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、マイクロシリンジから水滴を滴下した後 30 秒後の水との接触角で評価した。

次いで#4 試料表面に、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー-(BLB)蛍光灯)を用いて 0.3mW/cm² の紫外線照度で 1 日照射し、#5 試料を得た。

その結果、#5 試料の水との接触角は依然 96°と撥水性を維持した。

従って、以上のことから、光触媒であるアナタ-ゼ型酸化チタンの光励起による被膜の表面のシリコンの親水化が、コバルトにより阻害されることがわかる。

これは、被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の水酸基への置換がコバルトにより阻害されるためと考えられる。

【0029】

実施例 2.アナタ-ゼ型酸化チタンゾル(日産化学、TA-15、硝酸解膠型、pH=1)と、シリカゾル(日本合成ゴム、グラスカA液、pH=4)と、メチルトリメトキシシラン(日本合成ゴム、グラスカB液)と、エタノールを混合し、2~3 時間攪拌して得たコティング液を、スプレ-コティング法にて 5×10cm 角の施釉タイル基材(東陶機器、AB02E11)上に塗布し、200 deg Cで15 分熱処理して、アナタ-ゼ型酸化チタン粒子 11 重量部、シリカ 6 重量部、シリコン 5 重量部からなる表面層を形成した。

さらにその上にコバルト金属濃度 50 μmol/g の塩化コバルト六水和物水溶液を 0.3g 塗布後、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー-(BLB)

Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Aliquid, pH=4) with, methyl trimethoxysilane (JSR Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Bliquid) with, it mixed the cobalt chloride hexahydrate and ethanol, 2 - 3 hours agitated and with spray coating method thecoating fabric it did coating liquid which is acquired, on enameling tile substrate (Toto Ltd. (DB 69-057-3886), AB02E11) of 5 X 10 cm square, 15 min thermal processing did with 200 deg C, surface layer which consists of the anatase titanium dioxide particle 11 part by weight, silica 6 parts by weight, silicone 5 parts by weight, cobalt 0.2 parts by weight it was formed # it acquired 4 sample.

contact angle of water of 4 sample was 97 °.

Here after dripping water drop from microsyringe, making use of contact angle instrument (Kyowa Interface Science Co. Ltd. (DB 69-270-5080), CA-X150), you appraised contact angle of water with contact angle of water of 30 second later.

Next, # 1 day it irradiated to 4 sample surface, with ultraviolet light illumination of 0.3 mW/cm² making use of ultraviolet light source (Sankyo Denki Co. Ltd. (DB 69-163-3952), blacklight blue (BLB) fluorescent lamp), # acquired 5 sample.

As a result, # contact angle of water of 5 sample still 96 ° with maintained water repellency.

Therefore, from thing above, with photoexcitation of anatase titanium dioxide which is a photocatalyst hydrophilicization of silicone of surface of coating, is obstructed understands due to cobalt .

This substitution to hydroxy group of organic group which is connected to the silicon atom in silicone molecule of surface of coating is thought for the sake of it is obstructed by cobalt .

【0029】

Working Example 2. anatase titanium dioxide sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069), TA-15, nitric acid peptization type, pH=1) with, silica sol (JSR Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Aliquid, pH=4) with, methyl trimethoxysilane (JSR Corporation (DB 69-056-7144), glass mosquito Bliquid) with, it mixed the ethanol, 2 - 3 hours agitated and with spray coating method coating fabric it did coating liquid which is acquired, on enameling tile substrate (Toto Ltd. (DB 69-057-3886), AB02E11) of 5 X 10 cm square, 15 min thermal processing did with 200 deg C, it formed surface layer which consists of anatase titanium dioxide particle 11 part by weight, silica 6 parts by weight, silicone 5 parts by weight.

Furthermore on that 10 min irradiating ultraviolet light of ultraviolet light illumination 0.4 mW/cm² the cobalt chloride hexahydrate aqueous solution of cobalt metal concentration

蛍光灯)を用いて紫外線照度 0.4mW/cm^2 の紫外線を 10 分照射して基材上にコバルトを固定して #6 試料を得た。

#6 試料の水との接触角は 95° であった。

ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、マイクロシリンジから水滴を滴下した後 30 秒後の水との接触角で評価した。

次いで #6 試料表面に、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー(BLB)蛍光灯)を用いて 0.3mW/cm^2 の紫外線照度で 1 日照射し、#7 試料を得た。

その結果、#7 試料の水との接触角は依然 94° と撥水性を維持した。

従って、以上のことから、光触媒であるアナタゼ型酸化チタンの光励起による被膜の表面のシリコンの親水化が、コバルトにより阻害されることがわかる。

これは、被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の水酸基への置換がコバルトにより阻害されるためと考えられる。

【0030】

実施例 3.#5 試料、#7 試料、及び比較のためポリテトラフルオロエチレン板を建物の屋上の屋根付き部分の下に図 3 のように設置し、4 か月放置した。

その結果、ポリテトラフルオロエチレン板では汚れが観察されたのに対し、#5 試料、#7 試料では汚れは観察されなかった。

【0031】

【発明の効果】

本発明では、外壁用建材において、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコンと、前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されているようにする、或いは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されているようにすることにより、部材表面は長期にわたり撥水性を維持可能となり、以て恒久的に汚れにくくなる。

50 ;mu mol/g 0.3 g coating fabric later, making use of ultraviolet light source (Sankyo Denki Co. Ltd. (DB 69-163-3952), blacklight blue (BLB) fluorescent lamp), locking cobalt on substrate, # it acquired 6 sample.

contact angle of water of 6 sample was 95° .

Here after dripping water drop from microsyringe, making use of contact angle instrument (Kyowa Interface Science Co. Ltd. (DB 69-270-5080), CA-X150), you appraised contact angle of water with contact angle of water of 30 second later.

Next, # 1 day it irradiated to 6 sample surface, with ultraviolet light illumination of 0.3mW/cm^2 making use of ultraviolet light source (Sankyo Denki Co. Ltd. (DB 69-163-3952), blacklight blue (BLB) fluorescent lamp), # acquired 7 sample.

As a result, # contact angle of water of 7 sample still 94° with maintained water repellency.

Therefore, from thing above, with photoexcitation of anatase titanium dioxide which is a photocatalyst hydrophilicization of silicone of surface of coating, is obstructed under stands due to cobalt.

This substitution to hydroxy group of organic group which is connected to the silicon atom in silicone molecule of surface of coating is thought for the sake of it is obstructed by cobalt.

【0030】

Because of Working Example 3.#5 sample, #7 sample, and comparison under roof equipped portion of roof of building like Figure 3 it installed polytetrafluoroethylene sheet, 4 month left.

As a result, # with 5 sample, #7 sample you did not observe soiling with the polytetrafluoroethylene sheet vis-a-vis soiling being observed.

【0031】

[Effects of the Invention]

With this invention, in substrate surface, surface layer which contains substance in order to prevent hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of photocatalyst particle and water repellent silicone and aforementioned water repellent silicone that tries is formed in building material for exterior wall, or in substrate surface, layer which contains photocatalyst particle and water repellent silicone is formed, Furthermore due to fact that substance in order to prevent the hydrophilicization with photoexcitation of aforementioned photocatalyst of aforementioned water repellent silicone that tries is locked at least in portion of layer surface, member surface water repellency becomes sustainable over long period, through becomes difficult to

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る外壁用建材の表面構造を示す図。

【図2】

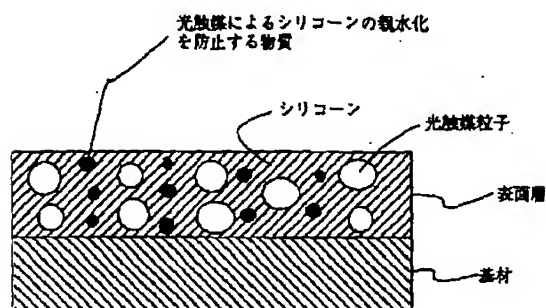
本発明に係る外壁用建材の他の表面構造を示す図。

【図3】

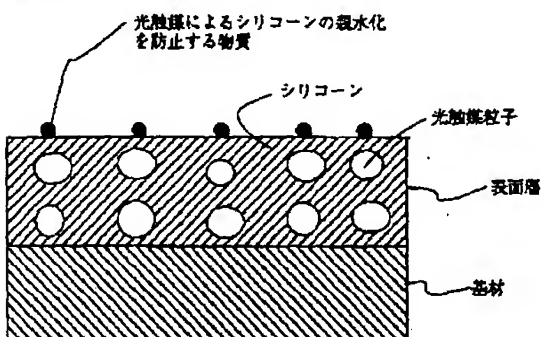
本発明の実施例に係る試験の試料の設置方法を示す図。

Drawings

【図1】



【図2】



【図3】

become dirty in durable.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Figure which shows surface structure of building material for exterior wall which relates to this invention.

[Figure 2]

Figure which shows other surface structure of building material for the exterior wall which relates to this invention.

[Figure 3]

Figure which shows placement method of sample of test which relates to Working Example of this invention.

[Figure 1]

[Figure 2]

[Figure 3]

